

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-263614

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

C08F265/06
B29C 47/68
B32B 27/30
C08F220/18
C08J 5/18
// B29K 33:00
B29L 7:00

(21)Application number : 08-097407

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1996

(72)Inventor : ABE JUNICHI
HATAKEYAMA HIROKI

(54) ACRYLIC RESIN FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic resin film effective for protecting the surface, excellent in weather resistance and printability without lack of printing caused by a fish-eye, comprising a specific thermoplastic resin composition.

SOLUTION: This acrylic resin film comprises a thermoplastic resin composition constituted of (A) 0.1-20 pts.wt. of a thermoplastic resin composed of 50-100wt.% of methyl methacrylate and 0-50wt.% of one or more of other vinyl monomers and having ≥ 0.21 /g reduced viscosity, (B) 5-99.9 pts.wt. of a rubber-polymer obtained by polymerizing 10-1,000 pts.wt. of monomers composed of 50-100wt.% of an alkyl methacrylate and 0-50wt.% of a vinyl-based monomer in the presence of 100 pts.wt. of an elastic copolymer composed of 50-99.9wt.% of an alkyl acrylate, 0-40wt.% of another vinyl-based monomer and 0.1-10wt.% of a cross-linkable monomer and (C) 0-94.9 pts.wt. of a thermoplastic polymer composed of a 1-4C alkyl methacrylate, etc., having ≤ 0.11 /g reduced viscosity, contains ≤ 1 foreign matter/m² having $\geq 80\mu\text{m}$ diameter and has $\leq 300\mu\text{m}$ thickness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	25.05.2001
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	09.12.2003
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]-	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2004-00758
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	08.01.2004
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 6 3 6 1 4

(43) 公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 0 月 7 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F265/06	MQM		C08F265/06	MQM
B29C 47/68			B29C 47/68	
B32B 27/30			B32B 27/30	A
C08F220/18	MLY		C08F220/18	MLY
C08J 5/18	CEY		C08J 5/18	CEY

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 1 0 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 8 - 9 7 4 0 7

(22) 出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 3 月 2 8 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 6 0 3 5
三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 9 号

(72) 発明者 阿部 純一
広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイ
ヨン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 畠山 宏毅
広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイ
ヨン株式会社大竹事業所内

(74) 代理人 弁理士 吉沢 敏夫

(54) 【発明の名称】 アクリル樹脂フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 印刷を施したときフィッシュアイにより印刷
抜けが生ずることのない印刷性に優れたアクリル樹脂フ
ィルムを提供する。

【解決手段】 アクリル樹脂からなり直径 8 0 μ m 以上
の異物が 1 個 / m^2 以下であることを特徴とする厚さ 3
0 0 μ m 以下の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルム。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル樹脂からなり直径 80 μm 以上の異物が 1 個/ m^2 以下であることを特徴とする厚み 300 μm 以下の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルム。

【請求項 2】 アクリル樹脂が下記記載の最内層重合体 (A)、架橋弾性重合体 (B)、最外層重合体 (C) を基本構造体とし架橋弾性重合体 (B) と最外層重合体 (C) の間の少なくとも 1 層の中間層重合体 (D) からなり、該中間層重合体 (D) の構成成分の 1 つであるアルキルアクリレートの量が架橋弾性重合体 (B) から最外層重合体 (C) に向かって単調減少しており、かつ、ゲル含有量が少なくとも 50 重量%である多層構造重合体 (E) からなる請求項 1 記載の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルム。

記

最内層重合体 (A)

炭素数 1~8 のアルキル基を有するアルキルアクリレートまたは炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (A1) 80~100 重量部、(A1) と共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (A2) 0~10 重量部及び多官能単量体 (A3) 0~10 重量部からなり (A1)~(A3) の合計量 100 重量部に対しグラフト交叉剤 0.1~10 重量部からなる最内層重合体。

架橋弾性重合体 (B)

炭素数 1~8 のアルキル基を有するアルキルアクリレート (B1) 80~100 重量部、(B1) と共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (B2) 0~20 重量部及び多官能単量体 (B3) 0~10 重量部からなり (B1)~(B3) の合計量 100 重量部に対しグラフト交叉剤 0.1~5 重量部の組成からなる架橋弾性重合体。

最外層重合体 (C)

炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (C1) 51~100 重量部、(C1) と共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (C2) 0~49 重量部の組成からなりガラス点移転温度が少なくとも 60℃からなる最外層重合体。

中間層重合体 (D)

炭素数 1~8 のアルキル基を有するアルキルアクリレート (D1) 10~90 重量部、炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (D2) 90~100 重量部、(D1) 及び (D2) と共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (D3) 0~20 重量部及び多官能単量体 (D4) 0~10 重量部からなり (D1)~(D4) の合計量 100 重量部に対しグラフト交叉剤 0.1~5 重量部からなる組成からなる中間層重合体。

【請求項 3】 アクリル樹脂が下記に記載の熱可塑性重合体 (I) 0.1~20 部、ゴム含有重合体 (II) 5~99.9 部、熱可塑性重合体 (III) 0~94.9 部からなり、(I)、(II)、(III) の合計が 100 部である

2

熱可塑性樹脂組成物 (IV) からなることを特徴とする請求項 1 記載の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルム。

記

熱可塑性重合体 (I)

メチルメタクリレート 50~100 重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも 1 種 0~50 重量%とからなり、重合体の還元粘度 (重合体 0.1g をクロロホルム 100ml に溶解し、25℃で測定) が 0.2 1/g 以上の熱可塑性重合体。

10 ゴム含有重合体 (II)

アルキルアクリレート 50~99.9 重量%、他の共重合ビニル系単量体 0~40 重量%及び共重合性の架橋性単量体 0.1~10 重量%からなる単量体混合物を重合して得られる弾性共重合体 100 部の存在下にアルキルメタクリレート 50~100 重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体 0~50 重量%からなる単量体またはその混合物 10~1000 部を重合させることにより得られるゴム含有重合体。

熱可塑性重合体 (III)

炭素数 1~4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート 50~100 重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも 1 種 0~50 重量%とからなり、重合体の還元粘度 (重合体 0.1g をクロロホルム 100ml に溶解し、25℃で測定) が 0.1 1/g 以下である熱可塑性重合体。

【請求項 4】 アクリル樹脂を 200~600 メッシュのスクリーンメッシュで濾過しながら押出成形することとを特徴とする請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルムの製造方法。

30 【請求項 5】 アクリル樹脂の乳化重合ラテックスを、目開きが 25~80 μm のフィルターで濾過し、凝析して得られた重合体を用いることを特徴とする請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 6】 アクリル樹脂の乳化重合ラテックスを、目開きが 25~80 μm のフィルターで濾過し、凝析して得られた重合体を、200~600 メッシュのスクリーンメッシュで濾過しながら押出成形することとを特徴とする請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性、印刷性に優れたアクリル樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル樹脂フィルムは、その優れた透明性、耐候性を生かし、ポリカーボネート、塩化ビニル樹脂などの表面保護などに使用されている。しかしながら、アクリル樹脂フィルムの表面に印刷を施す際に、異物による表面の凸部 (以下、フィッシュアイと称す。)

50

により、印刷抜けが生ずるという問題点を有していた。

【0003】例えば、透明性、耐候性、フィルム成形性に優れたアクリル樹脂組成物が特開昭63-77963号公報に開示されている。しかし、ポリマー中の異物には言及されていないため、表面に凸部が発生し、印刷抜けが生ずるものとなっていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アクリル樹脂フィルムに印刷を施すに当り、フィッシュアイにより、印刷抜けが生ずることのない印刷性に優れたフィルムを提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題点について鋭意検討の結果、フィルムを形成する樹脂中の直径80 μ m以上の大きさの異物を1個/m²以下にすることにより上記課題が解決されることを見出した。

【0006】本発明の要旨は、アクリル樹脂からなり直径80 μ m以上の異物が1個/m²以下であることを特徴とする厚み300 μ m以下の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルムにある。

【0007】本発明のアクリル樹脂フィルムに用いられるアクリル樹脂としては、炭素数1～4のアルキルメタクリレートが20重量部以上からなる樹脂であって、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート等を単独または混合し重合したものを用いても良く、また、目的によっては二種以上の単量体を混合したり、別種のアクリレートを重合したものを用いても良い。

【0008】本発明の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルムに好ましいアクリル樹脂としては、以下に記載する多層構造重合体(E)または熱可塑性重合体(IV)である。

【0009】「多層構造重合体(E)」下記記載の最内層重合体(A)、架橋弾性重合体(B)、最外層重合体(C)を基本構造体とし架橋弾性重合体(B)と最外層重合体(C)の間の少なくとも1層の中間層重合体

(D)からなり、該中間層重合体(D)の構成成分の1つであるアルキルアクリレートの量が架橋弾性重合体(B)から最外層重合体(C)に向かって単調減少しており、かつ、ゲル含有量が少なくとも50重量%である多層構造重合体。

【0010】記

最内層重合体(A)

炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレートまたは炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(A1)80～100重量部、(A1)と共重合可能な二重結合を有する他の単量体(A2)0～10重量部及び多官能単量体(A3)0～10重量部からなり(A1)～(A3)の合計量100重量部に対しグラフト交叉剤0.1～10重量部からなる最内層重合

体。

【0011】架橋弾性重合体(B)

炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(B1)80～100重量部、(B1)と共重合可能な二重結合を有する他の単量体(B2)0～20重量部及び多官能単量体(B3)0～10重量部からなり(B1)～(B3)の合計量100重量部に対しグラフト交叉剤0.1～5重量部の組成からなる架橋弾性重合体。

【0012】最外層重合体(C)

炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(C1)51～10重量部、(C1)と共重合可能な二重結合を有する他の単量体(C2)0～49重量部の組成からなりガラス点移転温度が少なくとも60℃からなる最外層重合体。

【0013】中間層重合体(D)

炭素数1～8のアルキル基を有するアルキルアクリレート(D1)10～90重量部、炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート(D2)90～10重量部、(D1)及び(D2)と共重合可能な二重結合を有する他の単量体(D3)0～20重量部及び多官能単量体(D4)0～5重量部からなり(D1)～(D4)の合計量100重量部に対しグラフト交叉剤0.1～5重量部からなる組成からなる中間層重合体。

【0014】「熱可塑性樹脂組成物(IV)」下記に示される熱可塑性重合体(I)0.1～20部、ゴム含有重合体(II)5～99.9部、熱可塑性重合体(III)0～94.9部からなり(I)、(II)、(III)の合計が100部であるアクリル樹脂組成物。

記

【0015】熱可塑性重合体(I)

メチルメタクリレート50～100重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～50重量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mlに溶解し、25℃で測定)が0.2 1/g以上の熱可塑性重合体。

【0016】ゴム含有重合体(II)

アルキルアクリレート50～99.9重量%、他の共重合ビニル系単量体0～40重量%及び共重合性の架橋性単量体0.1～10重量%からなる単量体混合物を重合して得られる弾性共重合体100部の存在下にアルキルメタクリレート50～100重量%と、これと共重合可能なビニル系単量体0～50重量%からなる単量体またはその混合物10～1000部を重合させることにより得られるゴム含有重合体。

【0017】熱可塑性重合体(III)

炭素数1～4のアルキル基を有するアルキルメタクリレート50～100重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～50重量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mlに溶解し、25℃で測定)が0.1 1/g

以下である熱可塑性重合体。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】本明細書において以下「部」とあるのは重量部を意味する。本発明で用いられアクリル樹脂として好適なる多層構造重合体 (E) の最内層重合体 (A) を構成する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアルキルアクリレートとしては、直鎖状、分岐状の何れでもよく、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレートが単独でまたは混合して用いられる。これらアクリレートから得られる重合体のガラス転移温度 (以下、T_gと略記する。) の低いものがより好ましい。また、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとは、直鎖状、分岐状の何れでもよく、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート等が単独でまたは混合して用いられる。これらのアルキル (メタ) アクリレート (A1) は 80 ~ 100 部の範囲で用いられる。また、これらアルキル (メタ) アクリレートはその後の全多段階を形成するのに統一して用いる場合が好ましいが、最終目的によっては二種以上の単量体を混合したり、別種のアクリレートをを用いてもよい。

【 0 0 1 9 】 また、(A1) と共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (A2) としては低級アルキルアクリレート、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体が好ましく、これらは 0 ~ 20 部の範囲で用いられる。その他 (A) 成分中 20 重量% を超えない範囲でスチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

【 0 0 2 0 】 さらに、多官能性単量体 (A3) としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4 ブチレングリコールジメタクリレートおよびプロピレングリコールジメタクリレートの如きアルキレングリコールジメタクリレートが好ましく、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼンおよびアルキレングリコールジアクリレート等も使用可能である。

【 0 0 2 1 】 これらの単量体はそれが含まれる層自体を橋かけするのに有効に働き、他層との層間の結合には作用しない。多官能性単量体 (A3) は全く作用されなくてもグラフト交叉剤が存在する限りかなり安定な多層構造重合体を与えるが、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合などその添加目的に応じて任意に用いられ、使用範囲は 0 ~ 10 部である。

【 0 0 2 2 】 一方、グラフト交叉剤としては共重合性の α , β -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリルまたはクロチルエステル、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびフマル酸のア

クリルエステルが用いられ、特にアリルメタクリレートが優れた効果を奏する。その他トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。このようなグラフト交叉剤は主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基またはクロチル基の実質上のかんりの部分は次層の架橋弾性重合体 (B) の重合中に有効に働き隣接二層間にグラフト結合を与えるものである。

【 0 0 2 3 】 グラフト交叉剤の使用量は極めて重要で、上記 (A1) ~ (A3) 成分の合計量 100 部に対し 0.1 ~ 5 部、好ましくは 0.5 ~ 2 部の範囲で用いられる。0.1 部以下の使用量ではグラフト結合の有効量が少なく、また、5 部を超える使用量では二段目に重合形成される架橋弾性重合体 (B) との反応量が大きくなり、二層弾性体構造からなる二層架橋ゴム弾性体の低下を招く。

【 0 0 2 4 】 最内層重合体 (A) はグラフト活性の層であり、その T_g は最終重合体の要求される物性に依じて適宜設定されるものである。また、その架橋密度は一般に架橋弾性重合体 (B) と同じか、むしろ高い方が品質的に有利である。なお、最内層重合体 (A) と架橋弾性重合体 (B) とは同一組成の場合も有り得るが、一時仕込みとするのではなく、あくまでも二段重合による二層弾性体構造とすることが重要であり、触媒量、架橋密度等の設定は該重合体 (A) の方が高い方が有利である。

【 0 0 2 5 】 初期重合性を考慮すると最内層重合体 (A) の存在は安定した多層構造重合体 (E) を得るために極めて重要であり、一般に触媒量は各重合体層中最も多く仕込まれるものである。

【 0 0 2 6 】 グラフト交叉剤の使用は二段目に形成される架橋弾性重合体 (B) との間に化学的に結合させた二層弾性体構造を有効に合成させるために必須のものである。このグラフト結合がないと二層弾性体構造は、溶融成型時に容易に相破壊を生じゴム効率が低下するばかりか、優れた耐候性、耐溶剤性、耐水白化性等を示さない。

【 0 0 2 7 】 本発明に用いる多層構造重合体 (E) 中の最内層重合体 (A) の含有量は 5 ~ 35 重量%、好ましくは 5 ~ 15 重量% であり、架橋弾性重合体 (B) の含有量より低いことが好ましい。

【 0 0 2 8 】 次に、多層構造重合体 (E) を構成する架橋弾性重合体 (B) は、該多層構造重合体 (E) にゴム弾性を与える主要な部分であり、これを構成する (B1) ~ (B3) 成分及びグラフト交叉剤等は、上述した最内層重合体 (A) で使用される夫々のものと同じものが使用される。ただし、(B) 成分に炭素数 1 ~ 4 のアルキルメタクリレートは用いない。(B1) 成分は 80 ~ 100 部、(B2) 成分は 0 ~ 20 部、(B3) 成分は 0 ~ 10 部、グラフト交叉剤は (B1) ~ (B3) 成

分の合計量 1 0 0 部に対し 0 . 1 ~ 5 部の範囲で夫々使用される。

【 0 0 2 9 】 架橋弾性重合体 (B) 単独の T_g は 0 ° C 以下、好ましくは - 3 0 ° C 以下が良好な物性を与える。

【 0 0 3 0 】 多層構造重合体 (E) 中の架橋弾性重合体 (B) の含有量は 1 0 ~ 4 5 重量 % の範囲が好ましく、前記最内層重合体 (A) の含有量より高いことが好ましい。

【 0 0 3 1 】 このように最内層重合体 (A) と架橋弾性重合体 (B) とがグラフト結合された二層弾性体構造からなる二層架橋ゴム弾性体を有することにより、単一系ゴムでは到達できなかった種々の諸性質を同時に満足されることが可能となったものである。なお、この二層架橋ゴム弾性体は、下記の測定法で求めたゲル含有が 8 5 % 以上、膨潤度が 3 ~ 1 3 の範囲に設定されていることが優れた耐溶剤性及び耐水白化性を得るために必要である。

【 0 0 3 2 】 なお、ゲル含有量、膨潤度の測定法は次の通りである。J I S K - 6 3 8 8 に準じ二層架橋ゴム弾性体を所定量採取し、2 5 ° C、4 8 時間メチルエチル

ケトン (以下、M E K と略記する。) 中に浸漬膨潤後引き上げ、付着した M E K を拭き取った後その重量を測定し、その後減圧乾燥機中で M E K を乾燥除去し恒量になった絶乾重量を読みとり次式によって算出する。

膨潤度 = (M E K 膨潤後の重量 - 絶乾重量) / 絶乾重量
ゲル含有率 (%) = (絶乾重量 / 採取サンプルの重量) × 1 0 0

【 0 0 3 3 】 一般に架橋弾性重合体 (B) の重合度は、できるだけ高い方が最終重合体に高い衝撃強度が付与される。一方芯となる最内層重合体 (A) についてはこの限りでなく、むしろ粒子形成を含めた初期重合の安定性のために触媒使用量が多く、またグラフト活性基も多量に用いられた方が二層架橋弾性体としての性能が良好になりやすい。このような複合効果は従来の単独の一層ゴム重合体系では得られないものである。

【 0 0 3 4 】 さらに多層構造重合体 (E) を形成する最外層重合体 (C) は、該多層構造重合体に成形性、機械的性質等を分配するのに関与するものであり、これを構成する (C 1) 成分及び (C 2) 成分は前述した (A 1) 成分及び (A 2) 成分と同等のものが使用される。ただし、(C 1) においては炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアルキルアクリレートは用いない。(C 1) 成分は 5 1 ~ 1 0 0 部、(C 2) 成分は 0 ~ 4 9 部の範囲で夫々使用される。

【 0 0 3 5 】 最外層重合体 (C) 単独の T_g は、優れた耐溶剤性及び耐水白化性を得るために 6 0 ° C 以上、好ましくは 8 0 ° C 以上であることが必要である。当該重合体 (C) 単独の T_g が 6 0 ° C 未満では後述の最終重合体のゲル含有量がたとえ 5 0 % 以上であってもその耐溶剤性、耐水白化性は優れたものとなり得ない。

【 0 0 3 6 】 多層構造重合体 (E) 中の最外層重合体 (C) の含有量は 1 0 ~ 8 0 重量 %、好ましくは 4 0 ~ 6 0 重量 % である。

【 0 0 3 7 】 さらに、多層構造重合体 (E) は上記最内層重合体 (A)、架橋弾性重合体 (B) 及び最外層重合体 (C) を基本構造体とし、上記架橋弾性重合体 (B) 層と最外層重合体 (C) 層間に、1 0 ~ 9 0 部の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアルキルアクリレート (D 1)、9 0 ~ 1 0 部の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するアルキルメタクリレート (D 2)、0 ~ 2 0 部の共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (D 3)、0 ~ 1 0 部の多官能性重合体 (D 4)、(D 1) ~ (D 4) 成分の合計量 1 0 0 部に対し 0 . 1 ~ 5 部のグラフト交叉剤の組成から構成される中間層重合体 (D) が、中間層重合体 (D) のアルキルアクリレート量が架橋弾性重合体 (B) 層から最外層重合体 (C) 層に向かって単調減少するように少なくとも一層配設されてなるものである。ここで (D 1) ~ (D 4) の成分及びグラフト交叉剤は最内層重合体 (A) に使用される各成分と同様のものである。中間層 (D) に使用されるグラフト交叉剤は各重合体層を密に結合させ優れた諸性質を得るのに必須である。

【 0 0 3 8 】 多層構造重合体 (E) 中の夫々の中間層重合体 (D) の含有量は 5 ~ 3 5 重量 % であり、5 重量 % 未満では中間層としての機能を失い、また 3 5 重量 % を超えると最終重合体のバランスをくずすので好ましくない。

【 0 0 3 9 】 多層構造重合体 (E) は上記各 (A)、(B)、(C) 及び (D) の重合体層から形成されるものであるが、さらに該多層構造重合体 (E) が目的とする優れた耐溶剤性、耐水白化性を得るためにはゲル含有量が少なくとも 5 0 % 以上、好ましくは少なくとも 6 0 % であることが必要であり、大きな特徴の一つである。

【 0 0 4 0 】 この場合のゲル含有量とは二層架橋ゴム弾性体自体と、中間層重合体 (D) 及び最外層重合体 (C) の該架橋ゴム弾性へのグラフト成分を含むものである。ここでゲル含有量とは多層構造重合体 (E) の 1 重量 % の M E K 溶液を調製し 2 5 ° C にて一昼夜放置後遠心分離機にて 1 6 0 0 0 r . p . m で 9 0 分間遠心分離を施した後の不溶分の重量 % である。成分としては二層架橋ゴム弾性体とグラフト鎖との加算重量であり、グラフト率で置き換えることもできるがここでは特殊な構造を有するのでゲル含有量を以ってグラフト量の目安とした。

【 0 0 4 1 】 耐溶剤性の点からいうとゲル含有量は、大なる程有利であるがフィルムへの易成形性の点から言うところある量以上のフリーポリマーの存在が必要であるため、ゲル含有量の上限は 8 0 % 程度が好ましい。

【 0 0 4 2 】 多層構造重合体 (E) を製造するに際しては最終重合体のエマルジョン粒子径は特に制限はない

が、800～2000オングストローム程度の範囲が最もバランスのとれた構造が得られる。製造に当り使用する界面活性剤、触媒等には特別の制限はなく、必要に応じて酸化防止剤、滑剤等の添加を加えて塩析処理する。多層構造重合体(E)の製造法としては、乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法である。

【0043】次に、熱可塑性樹脂組成物(IV)について説明する。熱可塑性樹脂組成物(IV)中の熱可塑性重合体(I)の含有量としては、0.1部未満であると十分な成形性が得られず、また、熱可塑性重合体(I)が20部を超えると樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、却ってフィルムへの成形性が悪くなり好ましくない。

【0044】熱可塑性重合体(I)は、メチルメタクリレート50～100重量%と、これと共重合可能な他のビニル系単量体0～50重量%よりなり、生成重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mlに溶解し、25℃で測定)が0.2～2.1/gとなるように重合した重合体であり、成形性に対し重要な役割を示す成分である。熱可塑性重合体(I)の還元粘度は重要であり、還元粘度が0.2.1/g未満では目的とする成形性は得られない。特に好ましい還元粘度は0.2～1.2.1/gである。

【0045】熱可塑性重合体(I)において、メチルメタクリレートと共重合可能なビニル系単量体としては、前述した多層構造体(E)を得る際に用いられる(A1)成分と同等のもの及び芳香族ビニル化合物、ビニルシアン化合物等を使用することができる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -置換スチレン、核置換スチレン及びその誘導体、例えば α -メチルスチレン、グルースチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。また、ビニルシアン化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0046】上記単量体より熱可塑性重合体(I)を得るに当り使用する重合開始剤としては、通常の過硫酸塩などの無機開始剤または有機過酸化物、アゾ化合物等を単独で、または上記化合物と亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等とを組み合わせ、レドックス系開始剤として用いることもできる。開始剤として好ましい過硫酸塩は過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等であり、有機過酸化物としては、 t -ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等である。

【0047】共重合体の分子量及び分子量分布は、加工性付与効果に対して重要な因子であり、目的に応じて適当な連鎖移動剤を使用することができる。

【0048】重合は、開始剤の分解温度以上の温度にて、通常の乳化重合条件で行うことができ、目的に応じて一段または多段で重合することができる。共重合体の回収は、通常、塩析あるいは酸析凝固後、濾過水洗し粉

末状で回収するか、あるいは噴霧乾燥、凍結乾燥を行い粉末状で回収することができる。

【0049】次に、ゴム含有重合体(II)は樹脂組成物(IV)に優れた耐衝撃性及び伸度を付与する作用を有し、アルキルアクリレートをゴムの主成分として含む多層構造を有するグラフト共重合体である。

【0050】ゴム含有重合体(II)は、アルキルアクリレート50～99.9重量%、他の共重合性ビニル系単量体0～50重量%及び共重合性の架橋性単量体0.1～10重量%からなる単量体または単量体混合物を少なくとも一段以上で(共)重合させて弾性体を得、次いでその弾性体100部の存在下にアルキルメタクリレート50～100重量%と、これと共重合可能な他のビニル系単量体0～50重量%とからなる単量体または単量体混合物10～1000部を少なくとも一段以上で重合させることにより得られる。

【0051】弾性体中のアルキルアクリレートが50重量%未満では、耐衝撃性改良効果が少なく好ましくない。弾性体中の架橋性単量体が0.1重量%では十分な架橋効果が得られず、また、10重量%を超えると架橋が強すぎて弾性体の弾性的性質を損なうため耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0052】ここで用い得るアルキルアクリレートとしては前述した多層構造重合体(E)における最内層重合体(A)で使用される夫々のものと同じであり、そのうち、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が特に好ましい。弾性共重合体を得るに際しては、50重量%未満の他の共重合性ビニル単量体を共重合させることができる。ここで用いる他の共重合性のビニル系単量体としては、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリルなどが好ましい。

【0053】アルキルアクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を重合する際に、この(共)重合体を架橋する必要がある。用いる架橋性単量体としては特に限定はないが、好ましくはエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、アリルソルベート、マレイン酸ジアリルトリメチロールプロパントリアクリレート、アリルシナメート等が挙げられ、これらを単独または組み合わせて用いることができる。

【0054】グラフトさせる単量体としては、アルキルメタクリレートを主成分とする単量体または単量体混合物を、アルキルアクリレートを主成分とする弾性体100部に対し10～500部を少なくとも一段以上で重合

することができ、好ましい範囲は20~200部である。グラフトさせる量が10部以下では、ゴム含有重合体が良好な粉体として回収が難しく、また、グラフトさせる量が500部を超えると、目的とする耐衝撃性が得られないため共に好ましくない。

【0055】ゴム含有重合体(II)の割合は熱可塑性樹脂(I)、(III)との合計100部に対し5~99.9部である。ゴム含有重合体(II)の割合が5部未満では、耐衝撃性及びフィルム伸度が低下する。グラフトさせるアルキルメタクリレートは1種または2種以上混合して用いてもよい。

【0056】アルキルメタクリレートと共重合可能な単量体としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート類、スチレン及びその誘導体、アクリロニトリル、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニルトルエンなどが挙げられ、好ましくはメチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキルアクリレート類が挙げられる。

【0057】ここで用い得るアルキルメタクリレートとしては前述の多層構造重合体(E)における最内層重合体(A)で使用される夫々のものと同じであり、そのうち、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等が好ましい。

【0058】ゴム含有重合体(II)は、乳化重合法で得るのが好ましく、熱可塑性重合体(I)を得るのに使用した触媒、乳化剤、連鎖移動剤と同様のものを使用することができ、また、熱可塑性重合体(I)と同様に粉体で回収することができる。

【0059】次に、熱可塑性重合体(III)は、炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルメタクリレートを少なくとも50重量%を含有する単量体を重合して得られる重合体であり、メチルメタクリレートが最も好ましい。アルキルアクリレートが50重量%以下では、フィルム・シート成形時の成形性が悪く、また、得られたフィルムの透明性も悪化する。

【0060】また、還元粘度が0.1~1/gを超える流動性が悪化し好ましくない。該熱可塑性重合体(III)の重合方法は特に限定はなく、通常公知の懸濁重合、乳化重合法等の各種方法が適用される。

【0061】熱可塑性樹脂組成物(IV)は、こうして得られた熱可塑性重合体(I)、(III)及びゴム含有重合体(II)からなる樹脂組成物であり、アクリル樹脂の持つ本来の性質を損なうことなく、フィルムへの成形加工性に極めて優れた樹脂組成物である。

【0062】本発明において用いるアクリル樹脂は、粒径1~20 μ mの架橋構造を有する樹脂微粒子、マイカ微粒子、タルク微粒子を添加しても良く、また、必要に応じて一般の配合剤、例えば安定剤、滑剤、加工助剤、

可塑剤、耐衝撃助剤、着色剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

【0063】本発明は、印刷特性に優れたアクリル樹脂フィルムを目的としている。アクリル樹脂フィルムに印刷を施した際、フィッシュアイのために印刷抜けが発生するが、印刷抜けとフィッシュアイについて詳細に検討した結果、フィッシュアイの数によりフィッシュアイの大きさが印刷抜けに影響しており、特に直径80 μ m以上の異物によるフィッシュアイによって印刷抜けが発生することが判明し、更に80 μ m以上の異物によるフィッシュアイが1個/ m^2 以下であると工業上問題のないレベルの印刷特性を有するアクリル樹脂フィルムが得られることを見いだしたものである。すなわち、本発明は直径80 μ m以上の異物によるフィッシュアイが1個/ m^2 以下であるアクリル樹脂フィルムである。

【0064】直径80 μ m以上の異物を減少させる方法としては熔融状態にあるアクリル樹脂を200~600メッシュのスクリーンメッシュで濾過しながら押出成形する方法、およびアクリル樹脂ラテックスを目開き25~80 μ mの範囲のフィルターで濾過し、凝析して得られたポリマーを使用する方法が好ましく使用される。

【0065】更に好ましくは上述の2つの方法の併用である。熔融状態にあるアクリル樹脂をスクリーンメッシュで濾過しながら押出成形する方法のみであれば重合段階で生成した直径80 μ m以上のポリマー異物(ゲル状のもの)が変形してスクリーンメッシュを通過する可能性があり、アクリル樹脂ラテックスをフィルターで濾過する方法のみでは、重合工程以降で混入した直径80 μ m以上の異物を取り除けない可能性がある。

【0066】熔融状態にあるアクリル樹脂をスクリーンメッシュで濾過しながら押出成形する方法において、スクリーンメッシュが200メッシュ未満であると直径80 μ m以上の異物がスクリーンメッシュを通り抜け、アクリル樹脂フィルム中に存在し、アクリル樹脂フィルムの表面に凸部が発生するため好ましくない。また、スクリーンメッシュが600メッシュを超えると、スクリーンメッシュの目詰まりが激しく起こりアクリル樹脂がスクリーンメッシュを通過しにくくなり、押出成形性、生産性が悪化し好ましくない。

【0067】使用するスクリーンメッシュは、好ましくは250~500メッシュであり、使用枚数としては一枚または二枚以上用いても差し支えない。また、目開きの違う別種のスクリーンメッシュを二枚以上用いてもよい。

【0068】アクリル樹脂のラテックスを濾過するフィルターとしては、目開きが25 μ m未満であると、乳化重合ラテックスを濾過する際にラテックス粒子が破壊されフィルターが目詰まりを起こし、濾過が不良となるため好ましくない。また、フィルターの目開きが80 μ mを超えると乳化重合ラテックス中の異物がフィルターを

13

通過し、アクリル樹脂フィルム中に混入し、アクリル樹脂フィルム表面の凸部発生の原因となるため好ましくない。フィルターの好ましい目開きは50～80 μ mである。

【0069】次に、アクリル樹脂のラテックスとしては、前述した多層構造重合体(E)、熱可塑性重合体(I)及びゴム含有重合体(II)などのラテックスが挙げられる。これらアクリル樹脂のラテックスは、通常塩析あるいは酸析凝固後、濾過水洗して粉末状で回収するか、あるいは噴霧乾燥、凍結乾燥を行い粉末状で回収することができる。

【0070】本発明のアクリル樹脂フィルムの厚みとしては、300 μ mを超える場合には剛性が大きくなり保護フィルムとして好ましくないため、アクリル樹脂フィルムの厚みは300 μ m以下である必要がある。

【0071】本発明で用いられるアクリル樹脂フィルムの製造法としては、Tダイ法、インフレーション法等の公知の熔融押出法が採用できるが、経済性の点からTダイ法が好ましい。

【0072】

【実施例】以下、実施例、比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、各例により得られたフィルムの評価方法は次の通りである。

【0073】【フィッシュアイ総数】0.2mm厚のフィルム20m²中の全てのフィッシュアイ数を目視により計測した。

【0074】【フィッシュアイ数】0.2mm厚のフィルム20m²中に直径80 μ m以上の異物により発生したフィッシュアイ数を目視によりサンプリングしたフィッシュアイを顕微鏡下で観察しその大きさを判定し、計測した。

【0075】【印刷抜け数】得られたフィルムにグラビア印刷を行い、20m²のフィルム中のフィッシュアイによる印刷抜けした数を目視により計測した。

【0076】【実施例1】、【比較例1～2】

冷却器付き重合容器内にイオン交換水250部、スルフォコハク酸のエステルソーダ塩2部、ソジウムフォルムアルデヒドスルホキシレート0.05部を仕込み空素雰囲気下に攪拌した後、メチルメタクリレート1.6部、ブチルアクリレート8部、1,3-ブチレンジメタクリレート0.4部、アリルメタクリレート0.1部及びクメンハイドロパーオキシサイド(ChP)0.04部からなる混合物を仕込んだ。70℃に昇温後、60分間反応を継続させ最内層重合体(A)の重合を完結した。

【0077】続いてメチルメタクリレート1.5部、ブ

ブチルアクリレート(BA)

スチレン

アリルメタクリレート

ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム

14

チルアクリレート22.5部、1,3-ブチレンジメタクリレート1.0部、アリルメタクリレート0.25部からなる架橋弾性重合体(B)を形成する単量体混合物を60分間で添加し重合して二層架橋ゴム弾性体(B)を得た。この場合該重合体(B)の形成に対して用いたChPの量は当該単量体混合物に対して0.05重量%であった。

【0078】続いて中間層重合体(D)としてメチルメタクリレート5部、ブチルアクリレート5部及びアリルメタクリレート0.1部の混合物を添加し反応させ、最後に最外層重合体(C)として、メチルメタクリレート52.25部、ブチルアクリレート2.75部からなる単量体混合物を添加し反応させ最外層重合体(C)を形成した。

【0079】得られたアクリル樹脂ラテックスを、表1に示すフィルター(フィルター目開き100 μ m)で濾過し、塩析脱水後、水洗、乾燥を行い多層構造重合体を粉末状で得た。

【0080】かくして得られた多層構造重合体(E)を40mm ϕ のスクリー型押出機(L/D=26)を用いてシリンダー温度200～260℃、ダイ温度250℃で熔融混練しペレット化した。得られたペレットを80℃で一昼夜乾燥し、115mm ϕ 押出機に表1の実施例1、比較例1及び同2の欄に示すメッシュのスクリーンメッシュを設け、Tダイを用いて、0.2mm厚のフィルムに成形し、フィルムにグラビア印刷を行った。

【0081】【実施例2】

(a)熱可塑性樹脂(I)の製造

反応容器に空素置換したイオン交換水200部を仕込み、乳化剤オレイン酸カリ1部、過硫酸カリ0.3部を仕込んだ。続いてメチルメタクリレート40部、n-ブチルアクリレート10部、n-オクチルメルカプタン0.005部を仕込み、空素雰囲気下65℃にて3時間攪拌して重合を完結させた。引き続きメチルメタクリレート48部、n-ブチルアクリレート2部からなる単量体混合物を2時間に渉り滴下し、滴下終了後2時間保持し重合を完結させた。得られた重合体ラテックスを0.25%硫酸水溶液に添加し、重合体を酸析脱水後、水洗、乾燥し粉体状で重合体を回収した。得られた共重合体(I)の還元粘度 η_{sp}/C は0.381/gであった。

【0082】(b)ゴム含有重合体(II)の製造

反応容器に下記の割合の原料を仕込み、空素雰囲気下50℃で4時間攪拌を行いながら重合を完結させ弾性共重合体ラテックスを得た。

77 部

22.7 部

0.3 部

2.0 部

15

脱イオン水
過硫酸カリ
磷酸二ナトリウム 1 2 水塩
磷酸水素ナトリウム 2 水塩

【0083】この弾性共重合体ラテックス 100 部（固形分として）を反応容器に採り、攪拌しながら窒素置換した後、80℃に昇温し、ナトリウムフォルムアルデヒドスルフォキシレート 0.125 部、水 2 部からなる水溶液を添加後、温度を 80℃に保ちながらメチルメタクリレート 60 部、*n*-オクチルメルカプタン 0.05 部、*t*-ブチルハイドロパーオキシサイド 0.125 部からなる混合物を 2 時間に渉り滴下した後 2 時間保持し重合を完結させた。得られた共重合体ラテックスを表 1 に示すフィルター（フィルター目開き 100 μm）で濾過し、これを 3% 食塩水溶液に添加し、塩析脱水後、水洗、乾燥を行い粉体状でゴム含有重合体 (II) を得た。

【0084】(c) フィルムの製造

前記 (a) で得た熱可塑性重合体 (I) 5 部、上記 (b) で得たゴム含有重合体 (II) 50 部、及び熱可塑性重合体 (III) であるメチルメタクリレート/メチルアクリレート共重合体（メチルメタクリレート/メチルアクリレート = 98/2、 $\eta_{sp}/C = 0.06$ 1/g）45 部をヘンシェルミキサーで混合し、熱可塑性樹脂組成物 (IV) を得、以下実施例 1 と同様に熔融混練しベレット化した。

【0085】以下、実施例 1 と同様にして 0.2 mm 厚のフィルムに成形し、得られたフィルムにグラビア印刷を行った。

【0086】[実施例 3]、[比較例 3]

16

300 部
0.3 部
0.5 部
0.3 部

実施例 1 で得られたアクリル樹脂ラテックスを、表 1 に示すフィルター（フィルター目開き実施例 3；75 μm、比較例 3；150 μm）で濾過し、塩析脱水後、水洗、乾燥を行い粉体状で得た多層構造アクリル樹脂

(E) を 40 mm φ のスクリー型押出機 (L/D = 26) を用いてシリンダー温度 200 ~ 260℃、ダイ温度 250℃で熔融混練しベレット化した。得られたベレットを 80℃で一昼夜乾燥し、115 mm φ 押出機に夫々 170 メッシュのスクリーンメッシュを設け、T-ダイを用いて、0.2 mm 厚のフィルムにし、該フィルムにグラビア印刷を行った。

【0087】[実施例 4] 実施例 1 で得られたアクリル樹脂ラテックスを、目開き 75 μm のフィルターで濾過し、塩析脱水後、水洗、乾燥を行い粉体状で得た多層構造アクリル樹脂 (E) を 40 mm φ のスクリー型押出機 (L/D = 26) を用いてシリンダー温度 200 ~ 260℃、ダイ温度 250℃で熔融混練しベレット化した。得られたベレットを 80℃で一昼夜乾燥し、115 mm φ 押出機に 400 メッシュのスクリーンメッシュを設け、T-ダイを用いて、0.2 mm 厚のフィルムにし、該フィルムにグラビア印刷を行った。以上、各例のフィルムのフィッシュアイ総数、フィッシュアイ数、印刷抜け数を一括して表 1 に示した。

【0088】

【表 1】

	スクリーン メッシュ (メッシュ)	フィルター 目開き (μm)	フィッシュ アイ総数 (個/ m^2)	フィッシュ アイ数 (個/ m^2)	印刷抜け数 (個/ m^2)
実施例1	400	100	45.2	0.6	0.7
実施例2	400	100	48.5	0.4	0.4
実施例3	170	75	56.8	0.8	0.7
実施例4	400	75	25.5	0.2	0.2
比較例1	170	100	113.5	4.1	3.9
比較例2	80	100	105.2	5.8	6.0
比較例3	170	150	115.0	4.5	4.4

【0089】表1より、スクリーンメッシュを大きくすること、フィルター目開きを細かくすること、さらに両者を併用することによって、フィッシュアイ数、印刷抜け数が大幅に減少することがわかる。

【0090】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂フィルムは、直径80 μm 以上の大きさの異物が1個/ m^2 以下に減少できたため印刷抜けが著しく減少し印刷性に優れている。その上に耐候変色に優れたものであって他方面での使用が可能になった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B29K 33:00

B29L 7:00